

CLIPPEDIMAGE= JP411191543A  
PAT-NO: JP411191543A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11191543 A  
TITLE: WATER FOR STORAGE OF SILICON WAFER AND METHOD  
FOR STORAGE

PUBN-DATE: July 13, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

|                 |         |
|-----------------|---------|
| NAME            | COUNTRY |
| FUKAMI, TERUAKI | N/A     |

ASSIGNEE-INFORMATION:

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| NAME                      | COUNTRY |
| SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD | N/A     |

APPL-NO: JP09367049  
APPL-DATE: December 25, 1997

INT-CL\_(IPC): H01L021/304

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method in which influence of Cu ions on a silicon wafer is eliminated when the silicon wafer is stored in wafer and in which degradation of the quality of an oxide film is prevented in a thermal oxidation treatment, by a method wherein concentration of the Cu ions in the water for storage is set at a specific value or lower when the silicon wafer is stored in the water.

SOLUTION: When a silicon wafer is stored in water, the water for storage, in which concentration of Cu ions is at 0.01 ppb or lower, is used, and the silicon wafer is stored in the water. When the concentration of the Cu ions in the water for storage is set at 0.01 ppb or lower, the

wafer is stored in the wafer. As a result, when the silicon wafer is left in the air as it is, it is possible to prevent a slurry or the like from being fixed and bonded, it is possible to prevent the contamination of the silicon wafer during its storage, and it is possible to prevent occurrence of the breakdown voltage defect of an oxide film. In addition, when the concentration of the Cu ions in the water for storage is set at 0.01 ppb or lower and when an interfacial active agent is added, it is possible to prevent generation of the breakdown voltage defect of the oxide film, and it is possible to prevent particles from being stuck, or it is possible to remove the particles.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-191543

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/304

識別記号

622

FI

H01L 21/304

622Q

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平9-367049

(22)出願日 平成9年(1997)12月25日

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 深見 輝明

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150 信越半導体株式会社半導体白河研究

所内

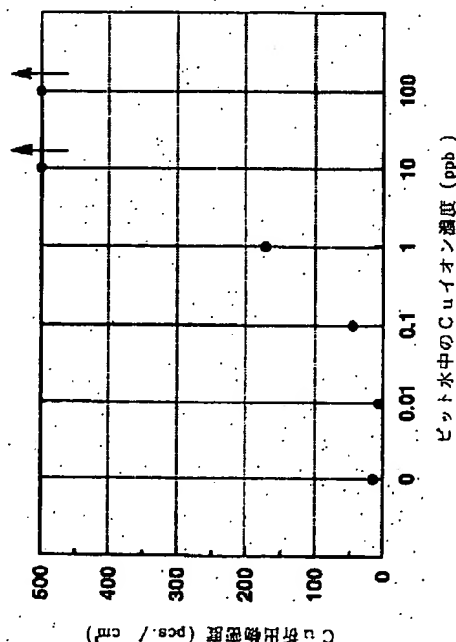
(74)代理人 弁理士 好宮 幹夫

(54)【発明の名称】 シリコンウエーハの保管用水及び保管する方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 シリコンウエーハを水中で保管する場合に、シリコンウエーハの保管用水からのCu汚染に起因した酸化膜耐圧不良を防止する。

【解決手段】 シリコンウエーハを水中で保管する場合に使用される保管用水であって、Cu濃度が0.01ppb以下であることを特徴とする、シリコンウエーハの保管用水と、シリコンウエーハを水中で保管する方法において、Cu濃度が0.01ppb以下の保管用水を使用することを特徴とする、シリコンウエーハを水中で保管する方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエーハを水中で保管する場合に使用される保管用水であって、Cu濃度が0.01ppb以下であることを特徴とする、シリコンウエーハの保管用水。

【請求項2】 シリコンウエーハを水中で保管する場合に使用される保管用水であって、Cu濃度が0.01ppb以下であり、界面活性剤が添加されていることを特徴とする、シリコンウエーハの保管用水。

【請求項3】 シリコンウエーハを水中で保管する方法において、Cu濃度が0.01ppb以下の保管用水を使用することを特徴とする、シリコンウエーハを水中で保管する方法。

【請求項4】 シリコンウエーハを水中で保管する方法において、Cu濃度が0.01ppb以下であり、界面活性剤が添加された保管用水を使用することを特徴とする、シリコンウエーハを水中で保管する方法。

【請求項5】 前記保管されるシリコンウエーハが疎水性面であることを特徴とする、請求項3または請求項4に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法。

【請求項6】 シリコンウエーハを研磨した直後に保管することを特徴とする、請求項3ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンウエーハを水中で保管する場合において、使用される保管用水及び保管方法に係り、特に研磨直後のウエーハを水中保管する場合に使用される保管用水及び保管方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に半導体ウエーハの製造方法は、単結晶インゴットをスライスして薄円板状のウエーハを得るスライス工程と、該スライス工程によって得られたウエーハの割れ、欠けを防止するためにその外周部を面取りする面取り工程と、このウエーハを平面化するラッピング工程と、面取り及びラッピングされたウエーハに残留する加工歪みを除去するエッチング工程と、このウエーハ表面を鏡面化する研磨（ポリッシング）工程と、研磨されたウエーハを洗浄してこれに付着した研磨剤や異物を除去する洗浄工程が行われる。

【0003】上記工程は、主な工程を示したもので、他に熱処理工程等の工程が加わったり、工程順が入れ換えられたりするが、それぞれの工程間には次工程に送るまでの一時的な保管が必要な場合があり、そのシリコンの状態に適した方法で行われる必要がある。

【0004】例えば、研磨工程後のウエーハは、次工程に洗浄工程があり、この工程に送られるまでの待ち時間には水中で保管されることがある。これは、ウエーハを大気中に放置したのでは、研磨スラリーの乾燥に起因し

たスラリーの固着が発生し、次工程の洗浄で除去することが困難となるためである。

【0005】また、このウエーハの水中保管ではパーティクル除去能の向上等を目的として、水中に界面活性剤が添加されることもある。この場合、界面活性剤の濃度を一定に保つため、ウエーハは溜め水（以下ビット水とことがある）に浸漬した状態で保管されるのが通例である。

【0006】そして、一般的にこのシリコンウエーハの保管に用いられる水はウエーハを汚染しないように超純水を使用している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ウエーハ表面に不純物、特に重金属が吸着したまま、熱処理を施すと、不純物がデバイスの電気的特性に悪影響を及ぼすことは知られている。その為、熱処理前にこのような不純物を除去するための洗浄工程が設置されるのが普通である。

【0008】従って、洗浄液中の汚染状況および洗浄工程後のシリコンウエーハ表面等の汚染状況を把握することは、きわめて重要であり、従来より研究されているところである。

【0009】しかし、これは洗浄前の工程で付着したものを除去する時の話であり、洗浄前の工程で汚染されたものを、この洗浄で除去し、あるいは洗浄中に汚染されないようにし、清浄な表面を有するシリコンウエーハを得るものである。

【0010】ところが、上記洗浄工程の汚染濃度を管理し、洗浄を行って清浄な表面を有するシリコンウエーハを得ても最終的なウエーハで酸化膜耐圧不良が発生することがある。

【0011】この酸化膜耐圧不良は、一般に、金属汚染を受けたウエーハで、その金属がウエーハに残った場合、耐圧劣化が発生することが知られている。そこで、洗浄後のシリコンウエーハ表面の金属不純物分析を行い、その分析値と酸化膜耐圧不良が発生したウエーハとの相関調査を行ったが、不良ウエーハと良品ウエーハとの間に顕著な差は見られなかった。つまり酸化膜耐圧不良が発生した不良ウエーハも洗浄はきちんと行われており、不純物は除去されている事が分かった。

【0012】そこで、本発明者がこのような耐圧不良の発生原因を解析した結果、この不良原因が、洗浄前の工程でのシリコンウエーハの保管方法にあることが判った。特に、保管用水のCu濃度が0.01ppbよりも高い場合に、この水に研磨直後の疎水性面を有するシリコンウエーハを保管すると、その後このウエーハに熱酸化を施したときの酸化膜品質の劣化が著しいことが判明した。

【0013】本発明は、このような問題点を鑑みなされたもので、保管中の汚染を防止し、酸化膜耐圧不良の発

生を防止する、シリコンウエーハの保管用水及び保管方法を提供することを主目的とするものである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明の請求項1に記載した発明は、シリコンウエーハを水中で保管する場合に使用される保管用水であって、Cu濃度が0.01ppb以下であることを特徴とするシリコンウエーハの保管用水である。

【0015】このように保管用水のCu濃度を0.01ppb以下とすることにより、シリコンウエーハを水中で保管した場合における、ウエーハへのCuイオンの影響を無くし、その後シリコンウエーハに熱酸化が施されたときの酸化膜品質の劣化を防ぐことができる。

【0016】そして、本発明の請求項2に記載した発明は、シリコンウエーハを水中で保管する場合に使用される保管用水であって、Cu濃度が0.01ppb以下であり、界面活性剤が添加されていることを特徴とする、シリコンウエーハの保管用水である。

【0017】このように保管用水に界面活性剤を添加しても、保管用水全体に含まれるCu濃度を0.01ppb以下とすることにより、酸化膜耐圧不良の発生を防止することができ、また保管用水に界面活性剤を添加することにより、パーティクル除去能等を向上させることができる。

【0018】また、本発明の請求項3に記載した発明は、シリコンウエーハを水中で保管する方法において、Cu濃度が0.01ppb以下の保管用水を使用することを特徴とする、シリコンウエーハを水中で保管する方法である。

【0019】このように、Cu濃度が0.01ppb以下の保管用水を使用して、シリコンウエーハを水中で保管することにより、ウエーハを大気中に放置した場合におけるスラリー等の固着の発生を防ぎ、なおかつ保管中の汚染も防ぎ酸化膜耐圧不良の発生も防止することができる。

【0020】さらに、本発明の請求項4に記載した発明は、シリコンウエーハを水中で保管する方法において、Cu濃度が0.01ppb以下であり、界面活性剤が添加された保管用水を使用することを特徴とする、シリコンウエーハを水中で保管する方法である。

【0021】このように、Cu濃度が0.01ppb以下であり、界面活性剤が添加された保管用水を使用することにより、酸化膜耐圧不良の発生を防ぎ、なおかつパーティクルの付着の防止あるいは除去をすることができる。この場合、添加された界面活性剤の濃度を一定に保つために、ウエーハをビット水の状態で保管することが望ましい。

【0022】そして、本発明の請求項5に記載した発明は、シリコンウエーハを水中で保管する方法において、

シリコンウエーハが疎水性面であることを特徴とする、請求項3または請求項4に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法である。

【0023】本発明の請求項3及び請求項4に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法は、シリコンウエーハ表面が親水性面であるか疎水性面であるかを問わず効果を発揮するものであるが、特に請求項5のように水中保管する前にウエーハ表面に酸化膜を有さない疎水性面であるシリコンウエーハを水中で保管する場合において効果が顕著である。

【0024】さらに、本発明の請求項6に記載した発明は、シリコンウエーハを水中で保管する方法において、シリコンウエーハを研磨した直後に保管することを特徴とする、請求項3ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法である。

【0025】本発明の請求項3ないし請求項5に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法は、研磨した直後の疎水性面であるシリコンウエーハを水中で保管する場合において特に効果を有する。すなわち、シリコンウエーハの製造工程で研磨工程が終了した後、研磨直後のシリコンウエーハを次工程である洗浄工程に送るまでの待ち時間において、本発明の請求項3ないし請求項5に記載したシリコンウエーハを水中で保管する方法を使用することができる。

【0026】以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。本発明者は、上記のような酸化膜耐圧不良の発生原因を解析した結果、疎水性面を有するシリコンウエーハとイオン化傾向がシリコンより小さい金属が共存した場合に問題がでることを発見した。このような状態が存在する工程として、特に研磨工程と洗浄工程の工程間において研磨直後のウエーハを洗浄前に一時的に水中に保管する場合が問題である事を見出した。

【0027】また、この時特にCu濃度が0.01ppbよりも高い場合、特に問題であり、ウエーハの酸化膜品質が劣化することが判明した。反対に、Cuの濃度が0.01ppb以下の濃度の保管用水を使用した場合は、ウエーハの酸化膜品質の劣化は検出されなかった。

【0028】なお、酸化膜品質不良発生の原因は明らかではないが、保管用水中にCu、特にCuイオンがあると、これがSiと電気化学的に反応して析出し、シリコンウエーハ上に欠陥を形成する為と考えられる。この現象は保管用水に界面活性剤が添加されている状態でも添加されていない状態でも起こるが、添加した場合によく観察された。これは界面活性剤がCuの析出形態に何らかの影響を及ぼしたことにより、酸化膜品質を低下させる欠陥の生成を促進した為と考えられる。

【0029】この場合、その後の洗浄で表面に析出したCu等は除去する事が可能であるはずであるが、反応によって生じたシリコンウエーハ表面の欠陥が残り、酸化

膜品質の不良につながると思われる。

【0030】そこで、本発明者は、Cuの濃度を0.01ppb以下にした保管用水を使用して、シリコンウエーハの水中保管を行うことにより、シリコンウエーハの酸化膜品質の不良化を防ぐことを発想し、本発明を完成させたものである。

【0031】すなわち、シリコンウエーハ上の欠陥の原因となる、保管用水中のCu濃度を0.01ppb以下にすることにより、保管用水中のCuイオンがSiと電気化学的に反応して析出することを防止し、そのCu汚染に伴い発生するシリコンウエーハ表面の重み等の欠陥による酸化膜耐圧不良を防ぐことができるのである。

【0032】また本発明の保管用水は、必ずしも単独で使用しなければならないものではなく、他の溶液等と混合して使用することもできる。例えば、本発明の保管用水に界面活性剤を添加し混合することにより、パーティクル除去能を向上させることができる。この場合の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等を挙げることができる。また、本発明の保管用水と有機溶剤等を混合して、保管液として用いてもよい。

【0033】この場合、保管用水中の界面活性剤の濃度を一定に保つために、保管用水をビット水の状態を使用するのが望ましい。尚、ここでビット水とは、シリコンウエーハを水中で保管する場合に使用される保管用水槽において、水槽内保管用水の流入出あるいは循環等を行わず、保管用水を一定の静止状態で使用する形態をいう。

【0034】また、本発明の保管用水は、上記の界面活性剤を添加する場合に限らず、有機溶剤等の他の溶液と混合して保管水として用いてもよく、このような保管用水でも、酸化膜耐圧特性の劣化を防ぐ効果がある。

【0035】また本発明の保管用水及び保管方法は、保管されるシリコンウエーハの表面が親水性面であるか疎水性面であるかを問わず効果を有するものである。ただし自然酸化膜を有さない疎水性面であるシリコンウエーハは、表面が活性であり汚染され易いので、特に本発明の保管用水及び保管方法を使用することが有益である。

【0036】従って、研磨直後の自然酸化膜を有さない疎水性面であるシリコンウエーハを水中で保管する場合において、本発明は最適であり、例えばシリコンウエーハの製造工程である研磨工程と洗浄工程の間の待ち時間に、ウエーハが水中で保管される場合に、本発明の保管用水及び保管方法を使用することができる。また、本発明の他の適用場面としては、シリコンウエーハのフッ酸(HF)を用いたエッチングあるいは洗浄後に適用することが挙げられる。これはフッ酸(HF)によりシリコンウエーハ表面の酸化膜が除去され、活性となってCuに汚染され易くなるからである。

【0037】よって、本発明の使用により、工程間の待

ち時間に大気中に放置した場合の研磨スラリーの固着はもちろんのこと、従来水中保管において問題となっていた保管用水からの汚染に起因した酸化膜耐圧特性の劣化を防ぐことが可能となる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例をあげる。

(実施例1) ビット水として、超純水に界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを添加し、その後銅を添加することによってビット水中のCuイオン濃度を0~100ppbまで種々の濃度に調整したビット槽を用意した。界面活性剤の濃度は、いずれも10vol%とした。

【0040】次にチョクラスキー法で成長させたシリコン単結晶より加工した鏡面ウエーハの自然酸化膜を希フッ酸水溶液(DHF)によって除去した。この処理はシリコンウエーハの表面の自然酸化膜を除去してシリコン表面を疎水面とし、研磨直後のシリコンウエーハと同じ状態にするために行う。このウエーハを上記汚染ビット水中に30分間浸漬したのち、一般的に用いられているRCA洗浄を行い、次いで熱酸化後の酸化膜品質を評価した。ここで、RCA洗浄は、Kernが提案したシリコンウエーハの標準的洗浄方法で、3段の工程からなり、1段目にNH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で酸化膜とシリコン表面を除去し、2段目でHFにより前段でついた酸化膜を除去し、3段目でHCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>により重金属を除去して自然酸化膜をつけるシリコンウエーハの洗浄方法である。

【0041】酸化膜品質の評価はCuデコレーション法で行った。Cuデコレーション法は、Cu<sup>2+</sup>が溶存する液体の中で、熱酸化膜に電位を印加すると、酸化膜が劣化している部位に電流が流れ、Cu<sup>2+</sup>がCuとなって析出することを利用した酸化膜品質評価法である。すなわち、析出物の密度が低いほど、酸化膜品質は良好といえる(W.J.Shannon; A Study of Dielectric Defect Detection by Decoration with Copper RCA Review. 30, 430, 1970)。

【0042】今回は、厚さ25nmの熱酸化膜を形成し、ここに5MV/cmの電界を15分間印加し、析出したCu析出物の密度を光学顕微鏡により計測することによって評価した。

【0043】図1にCuイオン濃度とCuデコレーション処理後のCu析出物密度との関係を示す。これを見るとCuイオンが0.1ppb以上になると急激に析出物が増加し10ppb以上では500pcs/cm<sup>2</sup>より多くなる。本発明の濃度0.01ppb以下にすることによって、故意汚染しなかった純水中に浸漬したウエーハと同等の酸

化膜品質が得られることがわかる。

【0044】以上の実施例は希フッ酸水溶液(DHF)で自然酸化膜を除去したシリコンウエーハを使用した。研磨直後のシリコンウエーハのように酸化膜を有さないシリコンウエーハについても同様の結果が得られている。

【0045】本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0046】例えば、本発明が使用される場合は、シリコンウエーハを製造する工程間において、一時的に使用される場合に限らず、シリコンウエーハを水中で保管する場合には、いかなる場合であっても適用可能であり、上記の効果を有する。

【0047】また、本発明でいう水中のCu濃度とは、

Cuイオンの形で含有される場合に特に影響が大きい。しかしこれに限られず、単体、錯体等でも保管水でイオン化する成分を含んでいればその形態は問わない。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、シリコンウエーハを水中で保管する場合に問題となっていた、保管用水からのCu汚染に起因する酸化膜耐圧不良を防ぐことができる。特に、研磨工程後の疎水性面であるシリコンウエーハを、洗浄工程に送られるまでの待ち時間に水中で保管する場合に、本発明を使用すれば、ウエーハを大気中に放置した場合の研磨スラリーの固着を防止しつつ、シリコンウエーハの酸化膜耐圧不良の発生を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ピット水中のCuイオン濃度とCuデコレーション処理後のCu析出物密度との関係を示す図である。

【図1】

